

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 08 g, 22/42

B 01 j, 11/00

⑤2

Deutsche Kl.:

39 b5, 22/42

12 g, 11/00

1  
41  
5

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

# Offenlegungsschrift 2 350 684

Aktenzeichen: P 23 50 684.5-44

Anmeldetag: 9. Oktober 1973

Offenlegungstag: 25. April 1974

Ausstellungspriorität: —

= 3,808,162

③0

Unionspriorität

③2

Datum:

10. Oktober 1972

③3

Land:

V. St. v. Amerika

③1

Aktenzeichen:

295892

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen und Katalysatoren zu seiner Durchführung

⑥1

Zusatz zu:

—

⑥2

Ausscheidung aus:

—

⑦1

Anmelder:

Minnesot Mining and Manufacturing Co., Saint Paul, Minn. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr. rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

⑦2

Als Erfinder benannt:

Allen, Michael G., Pinnacles, Harlow, Essex (Großbritannien);  
Nozar, Mohammed S.; Tiers, George V.D.; St. Paul, Minn. (V.St.A.)

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2350684

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzen von organischen Polyisocyanaten mit organischen Polyhydroxyverbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß als Katalysator ein System verwendet wird, das

- (1) mindestens eine weich-saure Antimon-, Molybdän-, Titan-, oder Zinn (IV)-verbindung oder ein Zinn(II)-salz einer Carbonsäure, Zinn(II)-chlorid oder Zinn(II)-jodid zusammen mit
- (2) mindestens einer eine Carbonsäure enthaltenden Verbindung mit einem  $pK_a$ -Wert von mindestens 0,23 enthält.

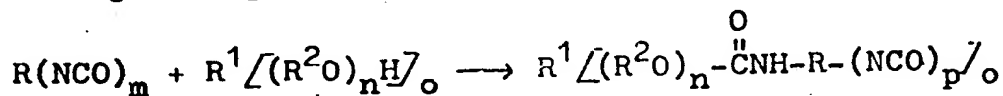
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als weich-saure Metallverbindung eine Zinn-, Molybdän- oder Antimonverbindung und als Carbonsäure enthaltende Verbindung eine von Hydroxylgruppen freie aliphatische Carbonsäure verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als weich-saure Metallverbindung eine Zinnverbindung und als Carbonsäure enthaltende Verbindung eine Carbonsäure mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches Polyisocyanat aromatische Diisocyanate und als organische Polyhydroxyverbindungen aliphatische Alkohole, die

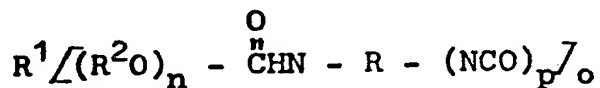
primäre und/oder sekundär Hydroxylgruppen enthalten, verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung zwischen dem organischen Polyisocyanat (im Überschuß über die stöchiometrisch erforderliche Menge) und der organischen Polyhydroxyverbindung nach folgender Reaktionsgleichung durchgeführt wird:



worin R einen organischen Rest,  $R^1$  einen von aktiven Wasserstoffatomen freien Rest einer organischen Verbindung und  $(R^2O)_n$  einen Polyoxyalkylenrest bedeutet, der mehrere Oxyäthylen- und/oder Oxypropyleneinheiten enthält, m eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 2, n eine ganze Zahl ist, die der Zahl der Oxyalkyleneinheiten im Polyoxyalkylenrest entspricht, p den Wert m-1 hat und o eine ganze Zahl mit einem Wert von 2 bis 5 ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyisocyanat der allgemeinen Formel



in der  $R^1$  einen von aktiven Wasserstoffatomen freien Rest einer organischen Verbindung,  $(R^2O)_n$  einen Polyoxyalkylenrest, der Oxyäthylen- und/oder Oxypropyleneinheiten enthält, und R einen isocyanatgruppenfreien Rest eines Polyisocyanat-Precursors bedeutet, n eine ganze Zahl ist, die der Zahl der Oxyalkyleneinheiten im Polyoxyalkylenrest entspricht, p eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 1 und o eine ganze Zahl mit einem

Wert von 2 bis 5 ist, und als organische Polyhydroxyverbindung ein Diol oder Triol verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als weich-saure Metallverbindung eine Verbindung mit einer gesättigten aliphatischen Carbonsäure verwendet wird, die frei von Hydroxylgruppen ist.

8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als weich-saure Metallverbindung Zinn(II)-octoat, als Carbonsäure enthaltende Verbindung 2-Äthylhexansäure, als Polyisocyanat ein Toluylendiisocyanat und als Polyol ein Polyoxypropylenpolyol verwendet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als weich-saure Metallverbindung eine Antimonverbindung verwendet und die Carbonsäure enthaltende Verbindung sowie die Antimonverbindung in einem Molverhältnis von 1 : 3 bis 60 : 1 eingesetzt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als weich-saure Metallverbindung eine Molybdänverbindung verwendet und die Carbonsäure enthaltende Verbindung sowie die Molybdänverbindung in einem Molverhältnis von 1 : 3 bis 60 : 1 eingesetzt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als weich-saure Metallverbindung eine Titanverbindung verwendet wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als weich-saure Metallverbindung eine Vanadinverbindung verwendet wird.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als weich-saure Metallverbindung eine Wolframverbindung verwendet wird.

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als weich-saure Metallverbindung eine Zinn(IV)-verbindung verwendet und die Carbonsäure enthaltenden Verbindung sowie die Zinn(II)-verbindung in einem Molverhältnis von 3 : 10 bis 4 : 1 eingesetzt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als weich-saure Metallverbindung ein Zinn(II)-salz einer Carbonsäure verwendet und die Carbonsäure enthaltende Verbindung zum Zinn(II)-salz der Carbonsäure in einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 30 : 1 eingesetzt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Zinn(II)-salz einer Carbonsäure Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-propionat, Zinn(II)-hexanoat, Zinn(II)-2-äthylhexanoat, Zinn(II)-decanoat, Zinn(II)-laurat, Zinn(II)-stearat, Zinn(II)-oleat, Zinn(II)-phthalat oder Zinn(II)-benzoat verwendet wird.

17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als weich-saure Metallverbindung Zinn(II)-chlorid oder Zinn(II)-jodid verwendet wird.

18. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als weich-saure Metallverbindung in Dialkylzinn-carboxylat verwendet wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß als Dialkylzinn-carboxylat das Dibutylzinn-bis-(isooctylmercaptoacetat) verwendet wird.
20. Polyurethanmassen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
- (1) einer weich-sauren Antimon-, Molybdän- oder Zinn(IV)-verbindung oder einem Zinn(II)-salz einer Carbonsäure, Zinn(II)-chlorid oder Zinn(II)-jodid und
  - (2) einer eine Carbonsäure enthaltenden Verbindung mit einem  $pK_a$ -Wert von mindestens 0,23.
21. Polyurethanmassen nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die weich-saure Metallverbindung eine Zinn-, Molybdän- oder Antimonverbindung und die Carbonsäure enthaltende Verbindung eine aliphatische Carbonsäure mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen ist.
22. Polyurethanmassen nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die weich-saure Metallverbindung Zinn(II)-octoat, die Carbonsäure enthaltende Verbindung 2-Äthylhexansäure und das Polyurethan ein nicht-zelliges Polyurethanelastomer ist.
23. Endständige Isocyanatgruppen enthaltende Urethan-Prepolymermassen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- (1) einer weich-sauren Molybdän-, Antimon-, Titan- oder Zinn(IV)-verbindung oder in einem Zinn(II)-chlorid oder Zinn(II)-jodid und
- (2) einer eine Carbonsäure enthaltenden Verbindung mit einem  $pK_a$ -Wert von mindestens 0,23.

24. Polyurethanmassen nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die weich-saure Metallverbindung eine Titanverbindung ist und das Molverhältnis der Carbonsäure enthaltenden Verbindung zur Titanverbindung 1 : 3 bis 60 : 1 beträgt.

25. Polyurethanmassen nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die weich-saure Metallverbindung eine Molybdänverbindung ist und das Molverhältnis der Carbonsäure enthaltenden Verbindung zur Molybdänverbindung 1 : 3 bis 60 : 1 beträgt.

26. Polyurethanmassen nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die weich-saure Metallverbindung eine Antimonverbindung ist.

27. Polyurethanmassen nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die weich-saure Metallverbindung eine Zinn(IV)-verbindung ist und das Molverhältnis der Carbonsäure enthaltenden Verbindung zur Zinn(IV)-verbindung 3 : 10 bis 4 : 1 beträgt.

28. Polyurethanmassen nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die weich-saure Metallverbindung ein Zinn(II)-salz einer Carbonsäure ist und das Molverhältnis der Carbonsäure enthalten-



den V rbindung zur Zinn(II)-verbindung 1 : 1 bis 30 : 1 be-  
trägt.

29. Polyurethanmassen nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Zinn(II)-verbindung Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-propionat, Zinn(II)-hexanoat, Zinn(II)-2-äthylhexanoat, Zinn(II)-decanoat, Zinn(II)-laurat, Zinn(II)-stearat, Zinn(II)-oleat, Zinn(II)-phthalat oder Zinn(II)-benzoat ist.

30. Polyurethanmassen nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die weich-saure Metallverbindung Zinn(II)-chlorid oder Zinn(II)-jodid ist.

31. Polyurethanmassen nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die weich-saure Metallverbindung ein Dialkylzinncarboxylat ist.

32. Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß das Dialkylzinncarboxylat Dibutylzinn-bis-(isooctylmercaptoacetat) ist.

33. Katalysator zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, bestehend aus

- (1) mindestens einer weich-sauren Antimon-, Molybdän-, Titan-, oder Zinn(IV)-verbindung oder einem Zinn(II)-salz einer Carbonsäure, Zinn(II)-chlorid oder Zinn(II)-jodid zusammen mit
- (2) mindestens einer eine Carbonsäure enthaltenden Verbindung mit einem  $pK_a$ -Wert von mindestens 0,23.

2  
2350684

- 39 - 9

34. Katalysator nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, daß die weich-saure Metallverbindung eine Zinn-, Molybdän- oder Antimonverbindung und die Carbonsäure enthaltende Verbindung eine von Hydroxylgruppen freie aliphatische Carbonsäure ist.

35. Katalysator nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß die weich-saure Metallverbindung eine Zinnverbindung und die Carbonsäure enthaltende Verbindung eine Carbonsäure mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen ist.

409817/1028

DIPL.-CHEM. DR. VOLKER VOSSIUS  
PATENTANWALT

8 MONCHEN 88  
511 BEHRSTRASSE  
PHONE: 47-013  
CABLE / ADDRESS: BENZCLPATENT MONCHEN  
TELEX 8-29453 VOPAT D

9. OKT. 1973

10

2350684

u.Z.: K 492 (Bi/Vo/kä)

File 909 221

MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY,  
Saint Paul, Minnesota, V.St.A.

---

" Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen und Katalysatoren zu seiner Durchführung "

---

Priorität: 10. Oktober 1972, V.St.A., Nr. 295 892

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen und Katalysatoren zu seiner Durchführung. Weiterhin betrifft sie neue hydrolytisch stabile zellige oder nicht-zellige Polyurethane.

Bekanntlich läßt sich die Umsetzung organischer Polyisocyanate mit organischen Polyhydroxyverbindungen, wie Poly(oxyalkylen)-polyolen, zur Herstellung von Polyurethanen durch entsprechende Wahl der Katalysatoren steuern; vgl. "Polyurethanes: Chemistry & Technology", Teil I. J.H. Saunders und K.C. Frisch, John Wiley & Sons, (1962), S. 211 ff.

Als Katalysatoren zur Herstellung von Polyurethanen werden lösliche Antimon-, Arsen-, Wismuth-, Blei- und Zinnverbindungen eingesetzt. Einige Katalysatoren bewirken ein rasches Ge-

409817/1028

lieren des Reaktionsgemisches. Das hat zur Folge, daß die Standzeit der Mischung relativ kurz ist. Dadurch wird die Möglichkeit der mechanischen Verarbeitbarkeit der Reaktionsmischung, wie Verformen, Pressen oder Extrudieren, stark eingeschränkt. Diese Katalysatoren sind zur Herstellung einiger Polyurethanelastomeren brauchbar, sie sind jedoch feuchtigkeitsempfindlich. Der Ausdruck "Feuchtigkeitsempfindlichkeit" bedeutet, daß bei Anwesenheit selbst geringer Mengen Wasser in der Isocyanat-Polyol-Mischung während der Bildung des Polyurethans etwas Schäumen erfolgt. Bei Feuchtigkeitsausschluß erhält man nicht-zellige Polyurethanelastomere. In Gegenwart selbst geringer Mengen Wasser wird die Aktivität der vorgenannten Katalysatoren entweder stark behindert oder die Katalysatoren fördern unerwünschte Nebenreaktionen zwischen dem Wasser und dem Isocyanat. Dies führt zur Bildung von Produkten mit schlechteren Eigenschaften, wie unerwünschter Porosität, Klebrigkeit und Weichheit.

Die unerwünschte Nebenreaktion von Isocyanaten mit Wasser, die bei der Herstellung von Polyurethanen auftreten kann, läßt sich ohne Einschränkung der katalytischen Aktivität dadurch wirksam vermeiden, daß als Katalysatoren bestimmte Quecksilbersalze von Carbonsäuren, wie Phenylquecksilberacetat, verwendet werden; vgl. US-PS 3 592 787. Obwohl diese Quecksilberverbindungen eine verbesserte katalytische Aktivität für die Reaktion der Polyisocyanate mit organischen Verbindungen aufweisen, die zwei oder mehr Hydroxylgruppen enthalten, katalysieren sie offenbar auch den hydrolytischen Abbau der ausgehärteten festen Polyurethanelastomeren, sofern die ausgehärteten Elastomeren später

2350684

2350684

- 3 - 12

Feuchtigkeit und Temperatur ausgesetzt sind. Die durch Quecksilberverbindungen hervorgerufene Umweltverschmutzung ist bekannt, so daß die Anwendung solcher Verbindungen unerwünscht ist; vgl. "Mercury in the Environment - The Human Element," Oak Ridge National Laboratory Report, März 1971, ORNL-NSF-EP-1, erhältlich über das US-Department of Commerce.

Aufgabe der Erfindung ist es, neue Katalysatorsysteme zur Herstellung von nicht-zelligen Polyurethanen zu schaffen, die selektiv die Umsetzung von organischen Polyisocyanaten mit organischen Polyhydroxyverbindungen beschleunigen und eine Reaktion der Polyisocyanate mit Wasser praktisch nicht ermöglichen. Dies führt zu längeren Gelierzeiten und einer rascheren Aushärtung.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Prepolymeren durch Umsetzen eines Überschusses an Polyisocyanaten mit organischen Verbindungen, die zwei oder mehr Hydroxylgruppen enthalten, in Gegenwart eines Katalysators, zu schaffen, die beispielsweise mit Wasser oder Polyolen zu hydrolytisch stabilen zelligen oder nicht-zelligen Polyurethanen oder Poly(urethan-harnstoffen) weit umgesetzt werden können.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, härtbare Polyurethanmassen zu schaffen, die zur Herstellung von nicht-zelligen, d. h. festen elastomeren Polyurethanen, geeignet sind. Diese Polyurethanmassen haben eine erhöhte Standzeit und sie sind relativ unempfindlich gegen Wasser.

409817/1028

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, mit den neuen Katalysatorensystemen Polyurethane herzustellen, die hydrolytisch stabil sind.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzen von organischen Polyisocyanaten mit organischen Polyhydroxyverbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Katalysator ein System verwendet wird, das

- (1) mindestens eine weich-saure Antimon-, Molybdän-, Titan- oder Zinn(IV)-verbindung oder ein Zinn(II)-salz einer Carbonsäure, Zinn(II)-chlorid oder Zinn(II)-jodid zusammen mit
- (2) mindestens einer eine Carbonsäure enthaltenden Verbindung mit einem  $pK_a$ -Wert von mindestens 0,23 enthält.

Das Katalysator enthaltende Reaktionsgemisch hat eine erhöhte Standzeit und hohe <sup>Aushärtungsgeschwindigkeit</sup> / und ist relativ unempfindlich gegenüber Wasser.

Die erfindungsgemäß verwendeten, im wesentlichen feuchtigkeitsunempfindlichen Katalysatorsysteme bestehen aus einer Kombination oder Mischung von bestimmten weich-sauren Metallverbindungen und Säurekomponenten. Der Begriff "weiche Säuren" und "harte Säuren" wird in einer Abhandlung von Ralph G. Pearson et al., Chemical and Engineering News, Bd. 42, S. 90 (31. Mai 1965) und in einem Artikel von Russell S. Drago et al., Journal of the American Chemical Society, Bd. 93 (1971), Seiten 6014 bis 6026, erläutert. Danach sind weiche Säuren Verbindungen, die ein

Acceptoratom haben, das häufig in niedriger Oxidationsstufe, in großes Volumen und mehrere leicht anregbare Außenelektronen hat. Ein wichtiger Punkt ist, daß die Weichheit einer Säure von dem Rest abhängt, mit dem sie assoziiert ist. Weich-saure Metallverbindungen sind daher Salze oder Komplexe von als Lewis-Säure wirkenden Metallen, die die Bedingung der Anwesenheit eines Acceptoratoms erfüllen und <sup>die</sup> häufig eine niedrigere Oxidationsstufe, ein großes Volumen und mehrere leicht anregbare Außenelektronen aufweisen.

Der Begriff "weich-saure Metallverbindungen" bedeutet hier auch auf der Grenze liegende Verbindungen innerhalb eines spezifischen quantitativen Bereichs von meßbaren Kennzeichen, wie sie in dem Artikel von Drago et al. definiert werden.

Gemäß dem vorgenannten Artikel von Drago et al. umfassen die Verbindungen, die unter den Begriff "weich-saure Metallverbindungen" fallen, Metallsalze oder Komplexe, die gekennzeichnet sind durch ein Verhältnis der Suszeptibilität der Säure, kovalente Bindungen einzugehen ( $C_A$ ), zur Suszeptibilität der Säure, elektrostatische Wechselwirkungen ( $E_A$ ) einzugehen, mit einem Wert von mindestens 0,20, oder diese Verbindungen weisen einen  $C_A$ -Wert von mindestens 0,50 auf.

Die erfindungsgemäß verwendeten weich-sauren Metallverbindungen sind leicht hydrolysierbare weich-saure Metallverbindungen oder es handelt sich um weich-saure Metallverbindungen, die mit Säuren zu leicht hydrolysierbaren weich-sauren Metallverbindungen umgesetzt werden können. Der Begriff "leicht hydrolysier-

bare weich-saure Metallverbindungen" bedeutet hier Metallsalze oder Komplexe, die in Wasser eine Halbwertszeit von weniger als etwa 10 Minuten haben, wenn diese nach bekannten Verfahren bestimmt wird, die beispielsweise in Coordination Chemistry, herausgegeben von S. Kirschner, Plenum Press, New York, (1969), S. 217, beschrieben sind.

Die erfindungsgemäß verwendeten leicht hydrolysierbaren, weich-sauren Metallverbindungen sind Metallsalze und -komplexe, die in einem flüssigen Polyoxyalkylenpolyol löslich sind und bei denen die Valenzen des Metalls durch mindestens einen einwertigen Rest, wie Halogenatome, Acyloxy-, Mercapto-, geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylreste, Phenyl-, Naphthyl-, Alkenyl- oder Cycloalkenylreste, und nicht mehr als ein Sauerstoff- oder Schwefelatom als zweiwertigen Rest abgesättigt sind. Carbonsäurereste, d.h. Reste aliphatischer Carbonsäuren, sind bevorzugte anionische Reste der erfindungsgemäß verwendeten weich-sauren Metallverbindungen. Die bevorzugt verwendeten Carbonsäuren enthalten 6 bis 10 Kohlenstoffatome.

Metalle, wie Zinn, Antimon, Molybdän, Barium, Cadmium, Caesium, Chrom, Kobalt, Kupfer, Eisen, Blei, Mangan, Indium, Nickel, Silber, Zink, Dysprosium, Titan, Aluminium, Vanadium, Wolfram und Palladium, können bei geeigneter Wahl der anionischen Reste zur Herstellung der weich-sauren Metallverbindung verwendet werden. Zinn, Antimon und Molybdän ergeben in den erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorsystemen die wirksamsten weich-sauren Metallverbindungen. Wenn nicht anders angegeben, sind alle Wertigkeitsstufen der Metall zur Herstellung der erfindungsge-



mäß v r w ndeten weich-sauren Metallverbindungen geeignet.

Spezielle Beispiele für weich-saure Zinnverbindungen sind Triorganozinnverbindungen, wie Trimethylzinnschlorid, Triäthylzinnsbromid, Trimethylzinnshydroxid, Trimethylzinnsacetat, Triäthylzinnschlorid, Tributylzinnshydroxid, Trimethylzinnsacetat, Triäthylzinnschlorid, Tributylzinnschlorid, Tributylzinnsbromid, Tributylzinnsjodid, Tributylzinnsfluorid, Triallylzinnschlorid, Triallylzinnsbromid, Triphenylzinnschlorid und Triphenylzinnshydroxid, Diorganozinnverbindungen, wie Dimethylzinnsdiacetat, Dilaurylzinnsdiacetat, Dibutylzinnsdilaurat, Dibutylzinnsbis-(isooctylmercaptoacetat), Dibutylzinnsmaleat, Diallylzinnsdiacetat, Bis-(dibutylzinn)-adipat, Dimethylzinnsdichlorid, Dioctylzinnsdichlorid, Diphenylzinnsdichlorid, Dibenzylloxyzinnsdihydroxid, Dibenzylloxyzinnsdichlorid, Diäthylzinnsdiacetat, Dicyclohexylzinnsdichlorid, Dicyclohexenylzinnsdichlorid, Dimethylzinnsmalonat, Dimethylzinnsoxid, Diäthylzinnsoxid, Dibutylzinnsoxid, Dioctylzinnsoxid, Dilaurylzinnsoxid, Diphenylzinnsoxid, Dibutylzinnsulfid und Diphenylzinnsulfid, Monoorganozinnverbindungen, wie Methylzinnsrichlorid, Methylzinnsriacetat, Allylzinnsriacetat, Butylzinnsrichlorid, Octylzinnsrichlorid und Trimethylzinnsaurat, Zinn(II)-salze von Carbonsäuren, wie Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-propionat, Zinn(II)-hexanoat, Zinn(II)-2-äthylhexanoat, (Zinn(II)-octoat), Zinn(II)-decanoat, Zinn(II)-aurat, Zinn(II)-stearat, Zinn(II)-oleat, Zinn(II)-phthalat, Zinn(II)-benzoat und Zinn(II)-halogenide, wie Zinn(II)-chlorid und Zinn(II)-jodid.

Spezielle Beispiele für weich-saure Antimonverbindungen sind Dimethylantimonylchlorid, Dibutylantimonylchlorid, Dibutylantimonylacetat, Diphenylantimonylacetat, Diphenylantimonyltrichlorid, Diamyloxyantimonylbromid,  $\beta$ -Naphthylantimonyldichlorid, Dibutylantimonylhydroxid, Tetramethylantimonylbromid, Antimontriacetat und Antimontrichlorid.

Spezielle Beispiele für weich-saure Molybdänverbindungen sind Molybdäntriacetat, Molybdäntrioctoat, Molybdänacetylacetonat, Molybdändichlorid, Molybdändijodid, Molybdänoxytriacetat, Molybdän(V)-naphthenat, Molybdän(VI)-oxalat und Molybdän(VI)-acetylacetonat.

Die anionischen Reste, die die angegebenen Salze oder Komplexe für Zinn, Antimon und Molybdän ergänzen, können allgemein dazu benutzt werden, um weich-saure Metallverbindungen mit den anderen genannten Metallen zu bilden, sofern diese Kombination den quantitativen Einschränkungen genügt, die erfindungsgemäß der Definition der weich-sauren Metallverbindungen zugrunde liegt.

Besonders bevorzugte weich-saure Metallverbindungen für die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorsysteme sind die leicht hydrolysierbaren weich-sauren Zinnverbindungen, wie sie vorstehend aufgeführt sind. Katalysatorsysteme, die diese Verbindungen verwenden, ermöglichen die Herstellung von Polyurethanen, die eine größere hydrolytische Stabilität aufweisen. Bevorzugte weich-saure Metallverbindungen sind die weich-sauren Zinn(II)-carboxylate, von denen besonders Zinn(II)- $\beta$ -äthyl-

2350684

2350684

- 9 -

18

hexanoat (Zinn(II))- (octoat) bevorzugt ist.

Im allgemeinen beträgt die Menge des verwendeten Katalysatorsystems (weich-saure Metallverbindung in Kombination mit der Säurekomponente) etwa 0,1 bis 25 Prozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches der Polyisocyanat- und Polyhydroxy-Reaktionspartner.

Das Molverhältnis der Säurekomponente zur weich-sauren Metallverbindung kann in einem verhältnismäßig breiten Bereich liegen; es hängt von der Reaktionsbereitschaft des Metalls in der weich-sauren Metallverbindung ab. Das geringste Molverhältnis, das für jedes der Katalysatorsysteme akzeptiert werden kann, beträgt etwa 1 : 3. Das höchste Molverhältnis, das noch brauchbare Ergebnisse liefert, beträgt etwa 60 : 1. Der breite Bereich der bevorzugten Molverhältnisse für alle diese Katalysatorsysteme beträgt etwa 1 : 2 bis 12 : 1. Wenn das Molverhältnis der Säure zur Metallverbindung unterhalb des Wertes für das Mindestmolverhältnis für das betreffende Katalysatorsystem liegt, so enthält das Katalysatorsystem unzureichende Mengen an Säure, so daß die erfindungsgemäße Aufgabe nicht mehr befriedigend hinsichtlich erhöhter Gelierzeit, Unempfindlichkeit des Reaktionsgemisches gegenüber Feuchtigkeit und rasche Aushärtungsgeschwindigkeit, erreicht wird. Wenn das Molverhältnis von Säure zu Metallverbindung größer ist als der Wert für das maximale Molverhältnis, wird im allgemeinen ein Polyurethan erhalten, das durch die Säure zu stark weichgemacht ist, was häufig unerwünscht ist. Der enge, bevorzugte Bereich der Molverhältnisse ist derjenige Bereich, in welchem nicht-zellige

2350684

2350684

- 10 -

19

Polyurethane in Gegenwart des erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorsystems mit dem bevorzugten Bereich von Eigenschaften erhalten <sup>werden,</sup> d.h. nicht-zellig, weich oder hart, und nicht klebrig.

Das Katalysatorsystem wird in solcher Menge verwendet und das Molverhältnis der beiden Komponenten des Katalysatorsystems wird auf einen solchen Wert eingestellt, daß zumindest die Gelierzeit des Polyisocyanat-Polyol-Reaktionsgemischs gegenüber der Gelierzeit bei Verwendung herkömmlicher Katalysatoren erhöht ist. Bei Verwendung von Zinn(II)-Verbindungen kann das Molverhältnis der Säure zur Zinn(II)-Verbindung 1 : 1 bis 30 : 1, vorzugsweise 5 : 1 bis 10 : 1 betragen. Bei Verwendung von Zinn(IV)-Verbindungen beträgt das Molverhältnis von Säure zu Metallverbindung 3 : 10 bis 4 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 5 : 2. Für jede der Metallverbindungen und jede Wertigkeit des Metalls gibt es einen eigenen Bereich der bevorzugten Molverhältnisse von Säure zu Metallverbindung. Der Bereich dieser Molverhältnisse von Säure zu weich-saurer Metallverbindung liegt jedoch für die Zinn-, Antimon- und Molybdänverbindungen sämtlich im Bereich von 1 : 3 bis 60 : 1. Je größer der Anteil an Säure enthaltender Verbindung, desto größer ist die Standzeit des Ansatzes, und je größer die Menge der weich-sauren Metallverbindung, desto kürzer ist die Aushärtungszeit. Die Verwendung größerer Mengen an weich-saurer Metallverbindung bietet keine weiteren Vorteile und die Verwendung größerer Mengen an Säure enthaltender Verbindung liefert weichgemachte Polyurethane und die Aushärtungsgeschwindigkeit kann unerwünscht langsam sein.

L

409817/1028

Sofern die Carbonsäure enthaltende Verbindung unmittelbar mit der weich-sauren Metallverbindung reagiert, muß das anfängliche Molverhältnis von Säure zu Metallverbindung genügend hoch sein, so daß nach der Umsetzung der Säure mit der Metallverbindung (entweder mit dem kationischen oder anionischen Teil) noch genügende Mengen zurückbleiben, um das Molverhältnis von Säurekomponente zu Metallverbindung innerhalb des angegebenen Bereichs zu halten.

Beispielsweise muß bei Verwendung eines weich-sauren Metallhydroxids eine ausreichende Menge der Säurekomponente im Katalysatorsystem vorliegen, um das Hydroxid in ein anderes Salz oder einen Komplex umzuwandeln, jedoch in dem Gemisch noch in einem solchen Mengenbereich und Mengenverhältnis zum Metallsalz vorliegen, der für das erfindungsgemäße Verfahren erforderlich ist.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kommen als Säurekomponenten alle Carbonsäuren in Frage, die einen  $pK_a$ -Wert aufweisen, der größer ist, als der von Trifluoressigsäure, die einen  $pK_a$ -Wert von etwa 0,23 besitzt; vgl. A. Albert und E.P. Serjean, Ionization Constants of Acids and Bases, John Wiley and Sons, New York, N.Y., S. 124 (1962).

Spezielle Beispiele für geeignete Säurekomponenten für das erfindungsgemäß verwendete Katalysatorsystem sind Carbonsäuren, Aminsalze von Carbonsäuren sowie Verbindungen, die unter Bildung von Carbonsäuren leicht der Hydrolyse unterliegen. Diese drei Typen von Verbindungen können als Carbonsäure enthalten-

de Verbindungen bezeichnet werden, weil unter bestimmten Bedingungen die beiden letztgenannten Verbindungstypen Carbonsäuren in Freiheit setzen. Bei niedrigen pH-Werten werden aus den Aminsalzen die Carbonsäuren freigesetzt, während Wasser die Hydrolyse bewirkt.

Als Carbonsäuren kommen für das erfindungsgemäß verwendete Katalysatorsystem übliche normalerweise flüssige oder niedrigschmelzende Carbonsäuren in Frage, wie gegebenenfalls substituierte Carbonsäuren, z.B. Alkyl-, Aalkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Cycloalkenylcarbonsäuren. Bevorzugte Beispiele für Carbonsäuren sind Alkylcarbonsäuren, wie Essigsäure, Propionsäure, Octansäure (Caprylsäure), Laurinsäure, Stearinsäure, Chloressigsäure, Dichloressigsäure und Trichloressigsäure, Arylcarbonsäuren, wie Benzoesäure, Alkenylcarbonsäuren, wie Acrylsäure, Ölsäure und Linolsäure, sowie Cycloalkylcarbonsäuren, wie Cyclohexanessigsäure. Ferner können auch mehrwertige Carbonsäuren verwendet werden.

Verbindungen, die unter Bildung von Carbonsäuren leicht der Hydrolyse unterliegen, und die als Säurekomponente für das erfindungsgemäß verwendete Katalysatorsystem verwendet werden können, sind solche Verbindungen, die <sup>eine</sup> / Halbwertszeit in Wasser von weniger als etwa 1 Stunde besitzen, bestimmt nach der vorstehend beschriebenen Methode in "Coordination Chemistry" für die leicht verseifbaren weich-sauren Metallverbindungen. Spezielle Beispiele für diese Verbindungen sind Carbonsäureanhydride, wie Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Caprylsäureanhydrid und Benzoesäureanhydrid, Silane, wie Methyltri-

acetyloxysilan, Äthyltriäc toxysilan, Vinyltriäc toxysilan, Dimethyldiäc toxysilan, Trimethylacetoxysilan und Siliciumtetraacetat.

Die allgemein bevorzugten Säurekomponenten für die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorsysteme sind aliphatische Carbonsäuren, insbesondere solche, die keine Hydroxylgruppen im Molekül enthalten. Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von mehr als 20 Kohlenstoffatomen wirken zu stark weichmachend und sind daher weniger bevorzugt, jedoch noch brauchbar, wenn stark weichgemachte Polyurethane hergestellt werden sollen. Innerhalb des Bereiches von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind Carbonsäuren mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen zur Herstellung von harten, nicht-zelligen Polyurethanelastomeren bevorzugt. Die aliphatischen Carbonsäuren mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen haben einen unerwünscht hohen Dampfdruck zur Erzielung optimaler Ergebnisse, doch sind sie ebenfalls brauchbar. Die besonders bevorzugte Carbonsäure ist 2-Äthylhexansäure, insbesondere in Katalysatorsystemen, die als weich-saure Metallverbindung Zinn(II)-2-äthylhexanoat enthalten. Hydroxycarbonsäuren sind nicht bevorzugt, weil sie mit den Isocyanatgruppen reagieren.

Die erfindungsgemäß verwendeten carbonsauren Salze sollen in wäßriger Lösung löslich sein und ebenfalls einen  $pK_a$ -Wert aufweisen, der größer ist als der der Trifluoressigsäure. Die besonders bevorzugten Salze sind diejenigen Verbindungen, die mit Isocyanatgruppen unter Freisetzung von Carbonsäuren reagieren.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren organischen Polyisocyanate haben die allgemeine Formel  $R(NCO)_n$ , in der R einen organischen Rest, wie einen Aryl-, Alkyl- und/oder Cycloalkylrest bedeutet, und n eine ganze Zahl mit einem Wert von 2 bis 5 ist. Bevorzugte organische Polyisocyanate sind die aromatischen Polyisocyanate, wie sie üblicherweise zur Herstellung von Polyurethanen verwendet werden, z.B. die mäßig sterisch gehinderten Arylendiisocyanate, wie die Toluylendiisocyanat-Isomeren. Sterisch nicht gehinderte Diisocyanate, wie 4,4-Biphenylendiisocyanat und 4,4'-Methylen-bis-(phenylisocyanat), und stark sterisch gehinderte Diisocyanate, wie 3,3'-Dimethoxy-4,4'-biphenylendiisocyanat und Durolendiisocyanat, sind ebenfalls für das erfindungsgemäße Verfahren brauchbar. Ferner können Triisocyanate, wie Triphenylmethantriisocyanat, und höhere Polyisocyanate verwendet werden, z.B. das Reaktionsprodukt von überschüssigem Toluylendiisocyanat mit Trimethylolpropan. Schließlich können auch aliphatische Polyisocyanate im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Die bevorzugten Polyisocyanate sind aromatische Polyisocyanate, weil die aus diesen Verbindungen herstellbaren Prepolymeren im allgemeinen rascher mit Wasser reagieren, wenn Schaumstoffe hergestellt werden sollen und ausreichende Mengen an Wasser im Ansatz vorhanden sind. Eines der besonders brauchbaren Polyisocyanate für diesen Zweck ist Toluylendiisocyanat, insbesondere ein Gemisch aus 80 Gewichtsprozent Toluylen-2,4-diisocyanat und 20 Gewichtsprozent Toluylen-2,6-diisocyanat. Ein 65 : 35 Gemisch der 2,4- und 2,6-Isomeren ist ebenfalls brauchbar. Diese Polyisocyanate sind im Handel unter den Warenzeichen Hylene TM, Nacconate 80 und Hondur TD-80 erhältlich. Weitere brauchbare Polyisocyanate sind



and r Isomeren des Toluylendiisocyanats, Hexamethylen-1,6-diisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, m- oder p-Phenylendiisocyanat und 1,5-Naphthalindiisocyanat. Es können auch polymere Polyisocyanate verwendet werden, wie Polymethylenpolyphenylpolyisocyanate, die z.B. unter den Warenzeichen Mondur MRS und PAPI erhältlich sind. Eine Aufzählung brauchbarer im Handel erhältlicher Polyisocyanate ist in "Encyclopedia of Chemical Technology", herausgegeben von Kirk und Othmer, 2. Auflage, Bd. 12 (1967), Seiten 46 bis 47, angegeben.

NCO-verkappte Prepolymere können ebenfalls mit den erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorsystemen zur Herstellung von urethanmodifizierten Polyisocyanuraten eingesetzt werden. Derartige Prepolymeren können auch im Gemisch mit Polyolen verwendet und mit Hilfe des erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorsystems zur Herstellung von Produkten mit Urethan- und Isocyanuratbindungen umgesetzt werden. Derartige NCO-verkappte Prepolymeren sind z.B. in den US-Patentschriften 3 073 802 und 3 054 755 beschrieben. Sie werden im allgemeinen durch Umsetzen von überschüssigem Polyisocyanat, z.B. einem aromatischen Diisocyanat, mit Polyalkylenätherglykolen oder Polyesterglykolen hergestellt. Derartige Prepolymeren sind unter dem Warenzeichen Kultrathane und Adriprene erhältlich. Das Isocyanat kann auch in Form eines blockierten Isocyanats verwendet werden.

Als organische Polyhydroxyverbindungen werden vorzugsweise solche Verbindungen eingesetzt, die primäre und/oder sekundäre Hydroxylgruppen enthalten. Diese primären oder sekundären Alko-

hole ergeben stabilere Reaktionsprodukte als die tertiären Alkohole.

Beispiele für geeignete organische Polyhydroxyverbindungen, die mit den organischen Polyisocyanaten umgesetzt werden können, sind einfache aliphatische Polyole, wie Äthylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Butylenglykol, 2,3-Butylenglykol, Tetramethylenglykol, Pentamethylenglykol, Hexamethylenglykol, Decamethylenglykol, 2,2-Dimethyltrimethylenglykol und Glycerin, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit, 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol, 2-Äthyl-1,3-hexandiol, Castoröl, Polyvinylacetat, Kohlenhydrate mit 5 bis 8 Hydroxylgruppen im Molekül, wie Rohrzucker, Dextrose, Methylglucosid, Äthernolyole, wie Diäthylenglykol und Dipropylenglykol, aromatische Polyole, wie Diphenylenglykol, und deren Gemische.

Geeignete höhermolekulare organische Polyhydroxyverbindungen sind die Polyätherpolyole bzw. Polyoxyalkylenpolyole, die durch Umsetzen der vorgenannten Polyole mit einem Alkylenoxid, wie Äthylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,3-Propylenoxid, Epichlorhydrin, Epibromhydrin, 1,2-Butenoxid oder Tetrahydrofuran, hergestellt werden können. Derartige Polyätherpolyole sind in der US-PS 2 886 774 beschrieben. Zu diesen Verbindungen gehören Polyäthylenglykol und Polytetramethylenätherglykol. Diese polymeren Polyole haben Durchschnittsmolekulargewichte von 200 bis 8000, vorzugsweise 400 bis 2000. Vorzugsweise werden als polymere Polyole Diöle oder Triöle verwendet.

Eine weitere Klasse der höhermolekularen bzw. hochmolekularen organischen Polyhydroxyverbindungen, die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden können, sind die Polyesterpolyole, die durch Umsetzen von mehr als einem, jedoch nicht mehr als zwei Hydroxyäquivalentgewichten eines der vorgenannten Polyole mit einem Äquivalentgewicht einer mehrwertigen Carbonsäure, wie Diglykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Hexachlorendomethylentetrahydrophthalsäure oder Pyromellitsäure, hergestellt werden können. Andere hochmolekulare Polyhydroxyverbindungen sind monomere und polymere Hydroxyalkylacrylate und Methacrylate, einschließlich der Copolymerisate mit aromatischen Verbindungen, die eine olefinisch ungesättigte Seitenkette aufweisen, wie sie z.B. in der US-PS 3 245 941 beschrieben sind.

Im allgemeinen können die Polyol-Polyisocyanat-Ansätze, die mit den erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorsystemen ausgehärtet werden sollen, ein NCO:OH-Äquivalentverhältnis im Bereich von 1 : 1 bis 12 : 1 und sogar höher, z.B. 20 : 1 bis 40 : 1, vorzugsweise mindestens 1,2 : 1 aufweisen. Unterhalb eines Äquivalentverhältnisses von 1,2 : 1 enthält das Produkt nicht umgesetzte oder freie Hydroxylgruppen, die als Weichmacher wirken, und das Produkt hat weichere Eigenschaften. Der besonders bevorzugte Bereich der Äquivalentverhältnisse von NCO:OH beträgt etwa 2,1 : 1 bis 4 : 1.

Die Härte und die Elastizität der herzustellenden Polyurethane läßt sich innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen durch Steue-

rung des Ausmaßes der Vernetzung in an sich bekannter Weise einstellen. Ein vernetztes Elastomer wird durch Einverleiben von trifunktionellen oder höherfunktionellen Komponenten in den Ansatz in bestimmten Mengen erreicht oder durch Verwendung von Isocyanaten oder organischen Polyhydroxyverbindungen, die eine höhere Funktionalität als 2 aufweisen. Beispielsweise können geringe Mengen eines Triols oder eines anderen Polyols, wie 1,2,6-Hexantriol, Pentaerythrit, Trimethylolpropan oder Glycerin, oder polymere Verbindungen mit mehr als zwei Hydroxylgruppen im Molekül verwendet werden. Zusätzlich oder anstelle eines Polyols kann als polyfunktionelle Komponente auch eine geringe Menge eines Triisocyanats oder eines Polyisocyanats mit größerer Funktionalität dienen, z.B. das vorgenannte Umsetzungsprodukt von Toluylendiisocyanat mit Trimethylolpropan oder mit irgend einem anderen der vorgenannten Polyole. Gewöhnlich werden etwa 1 bis 10 Prozent der trifunktionellen Komponente verwendet, je nach der gewünschten Härte des Polyurethans und dem Molekulargewicht des verwendeten Vernetzers. Im allgemeinen erhält man härtere Polyurethane, je niedriger das Äquivalentgewicht und je größer die Menge des verwendeten Vernetzers ist.

Die Wirkung der Säurekomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems zur Unterdrückung des Verschäumens wirkt sich bei Polyurethanansätzen aus, die mindestens 0,5 Gewichtsprozent Wasser enthalten, wenn das Katalysatorsystem etwa 3 Gewichtsprozent Säurekomponente, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethanansatzes, enthält. Es können mehr als etwa 5 Gewichtsprozent Säurekomponente verwendet werden, jedoch erhält man mit zunehmenden Mengen an Säurekomponente eine zunehmende Weichma-

chung d r Polyurethane.

Gefüllte Polyurethane können durch Einverleiben der verschiedensten pulverförmigen oder feinverteilten Füllstoffe, wie Ton, Talcum, kautschukartige Granulate, wie Gummiabfälle von Automobilreifen, Titandioxid oder Diatomeenerde, in Mengen von beispielsweise 5 bis 25 Gewichtsprozent hergestellt werden. Zur Herstellung von leichten, isocyanuratmodifizierten geschäumten Polyurethan-Formkörpern können Glaskügelchen oder Mikrohohlkügelchen verwendet werden. Diese Formkörper lassen sich durch Schleifen bearbeiten. Ferner können den Polyol-Polyisocyanat-Ansätzen weitere Reaktionsteilnehmer einverleibt werden, z.B. Diamine, wie sie in der US-PS 3 248 454 beschrieben sind, oder Amide, wie sie in der US-PS 3 446 771 beschrieben sind, um beispielsweise die Viskosität oder die Verformbarkeit und die Härte des erhaltenen Produkts zu erhöhen. Die entscheidenden Reaktionsteilnehmer im erfindungsgemäßen Verfahren sind jedoch die Polyisocyanate und die organischen Polyhydroxyverbindungen. ~~Flammfestmachende~~ Füllstoffe, wie Polyvinylchlorid, Antimon- oder Phosphorverbindungen, können den Ansätzen ebenfalls einverleibt werden. Geschäumte oder poröse Polyurethane lassen sich durch Verwendung von Treibmitteln, wie Wasser oder niedrigmolekularen Fluoralkanen, herstellen. Zur Herstellung von Schaumstoffen mit kontrollierter Porengröße können übliche Schaumstabilisatoren, wie Siliconöle oder Organosilicone, den Ansätzen einverleibt werden. Besonders brauchbare Schaumstabilisatoren sind Perfluoralkylamine, wie sie in der US-PS 3 375 399 beschrieben sind.

Der Ausdruck "Gelierzzeit" bezeichnet diejenige Zeit, bis der Ansatz aus dem Polyisocyanat, dem Polyol und dem Katalysatorsystem eine so hohe Viskosität erreicht hat, daß das Gemisch nicht mehr ohne weiteres gießfähig ist. Zahlreiche bekannte Katalysatoren ergeben verhältnismäßig kurze Gelierzzeiten und eine brauchbare rasche Aushärtungsgeschwindigkeit, wodurch bestimmte Anwendungen für die Polyurethanansätze, wie Verformen, sehr schwierig durchzuführen sind, und bei diesen Arbeitsgängen nur eine geringe Fehlerbreite zulässig ist. Mit den erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorsystemen ist die Gelierzzeit erhöht, was sich auf die Verarbeitbarkeit der Ansätze sehr günstig auswirkt.

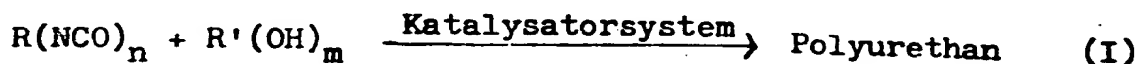
Die Shore-A-2-Härte wird nach der ASTM-Prüfnorm D 2240-68 bestimmt. Sie ist ein Maß für die Oberflächeneigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten Polyurethane.

Die erfindungsgemäß herstellbaren kautschukartigen oder elastomeren Polyurethane können zur Herstellung von Straßenbelägen oder lastaufnehmenden Oberflächen, insbesondere für Sportplätze, sowie als Beschichtungsmassen, z.B. zur Herstellung von regendichten oder wasserbeständigen Beschichtungen für Kleidung dienen. Ferner können sie als Laminierharze für Glasfaserplatten und als Klebstoffe zum Verkleben von Metallen an Metalle, Holz an Holz oder Metall an Holz und als Einbettmassen zum Isolieren von Magnetspulen oder anderen elektrischen Einrichtungen dienen. Infolge ihrer Hydrolysestabilität können die erfindungsgemäß herstellbaren Polyurethane zu Formkörpern verarbeitet werden, die bei ihrer Verwendung mit Feuchtigkeit oder

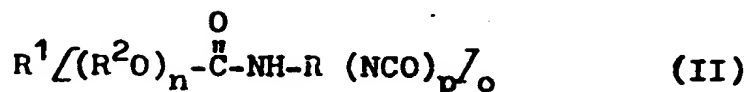
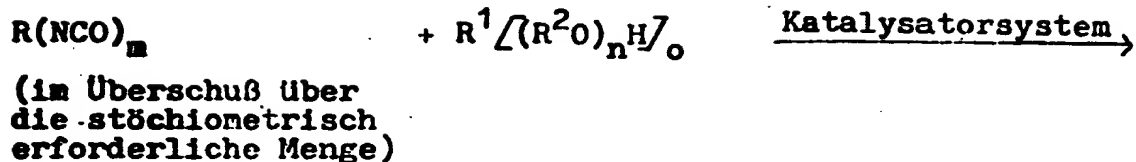
mit wäßrigen Lösung n oder Wass r in Berührung kommen, wi Dichtungsmansch tt n und Dichtungsring . Die erfindungsgemäß herstellbaren Polyurethan-Prepolymeren können z.B. als Bindemittel für Sand, Erde, Kies, Splitt und Abfallgummi verwendet werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethane enthalten di weich-saure Metallverbindung und eine nicht kombinierte, Carbonsäure enthaltende Verbindung. Der Ausdruck "nicht kombiniert" bedeutet, daß ein erheblicher Anteil der Säure aus dem Polyurethan z.B. mit einem Lösungsmittel für die Säure, die jedoch das Polyurethan nicht löst, herausgelöst werden kann. Sowohl die weich-saure Metallverbindung als auch die Carbonsäure enthaltende Verbindung sind vorzugsweise innig miteinander gemischt oder innerhalb des erzeugten Polyurethans dispergiert.

Das erfindungsgemäß verwendete Katalysatorsystem kann allgemein für alle Umsetzungen zwischen Polyisocyanaten und organischen Polyhydroxyverbindungen oder Polyolen eingesetzt werden, die nach folgender Gleichung verlaufen:



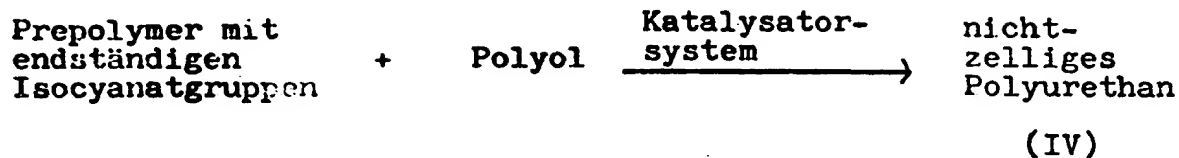
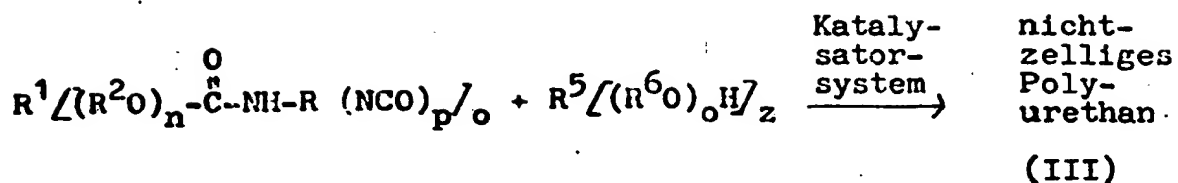
in der R und R' organische Reste bedeuten und m und n ganze Zahlen mit einem Wert von mindestens 2 und bis zu 5 darstellen. Die Umsetzungen mit dem erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorsystem können insbesondere weiter durch folgende Reaktionsgleichung erläutert werden:



in der R und m die vorstehende Bedeutung haben,  $R^1$  einen von aktiven Wasserstoffatomen freien Rest einer organischen Verbindung, z.B. ein Polyhydroxyalkan, wie Äthylenglykol, Glycerin, oder 1,1,1-Trimethylolpropan, mit einer Mehrzahl von Hydroxylgruppen entsprechend dem Wert von o (das eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 2 und bis zu 5 ist),  $(R^2O)_n$  einen Polyoxyalkylenrest mit Oxyäthylen- und/oder Oxypropyleneinheiten bedeutet, n eine ganze Zahl ist, die der Gesamtzahl der Oxyalkyleneinheiten im Polyoxyalkylenrest entspricht, R den isocyanatfreien Rest des Polyisocyanats bedeutet und p den Wert m-1 hat.

Das gemäß Reaktionsgleichung II hergestellte Prepolymer kann mit den entsprechenden Reaktionsteilnehmern weiter umgesetzt werden unter Bildung eines gegen Hydrolyse stabilen Polyurethanschaumstoffs oder eines nicht-zelligen Polyurethans. Dies wird nachstehend erläutert. Durch Zusatz einer ausreichenden Menge Wasser oder eines Polyols und Treibmitteln lassen sich Polyurethanschaumstoffe herstellen. Bei Verwendung von Polyolen werden aus den Prepolymeren nicht-zellige Polyurethane erhalten. Diese Reaktionen werden durch die nachstehenden Reaktionsgleichungen schematisch wiedergegeben:





Die Reaktion IV erläutert die allgemeine Brauchbarkeit der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorsysteme zur Beschleunigung sämtlicher Umsetzungen zwischen Prepolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen und Polyolen.

Die Reaktionen II, III und IV können in Gegenwart geringer Mengen an Wasser ohne Verschäumen durchgeführt werden, weil das Katalysatorsystem gegen Feuchtigkeit unempfindlich ist. Bei der Reaktion II wird Wasser in solchen Mengen verwendet, daß die Säure die Reaktion zwischen dem Isocyanat und dem Wasser nicht unterdrücken kann.

Die Beispiele erläutern die Erfindung. Teile beziehen sich auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

### B e i s p i e l 1

#### Umsetzung gemäß Reaktionsgleichung II

Ein Reaktionsgefäß wird mit 437 Teilen Toluylendiisocyanat, 157,5 Teilen eines Polyoxyäthylenglykols vom Molekulargewicht 1000, 0,44 Teilen Zinn(II)-2-äthylhexanoat und 0,44 Teilen 2-Äthylhexansäure beschickt. Das Gemisch wird 2 Stunden auf

409817/1028

71°C erwärmt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält als Reaktionsprodukt ein Gemisch aus einem Urethanprepolymer mit endständigen Isocyanatgruppen und Toluylendiisocyanat. Dieses Prepolymer kann mit Wasser unter Bildung eines Poly-(urethan-harnstoffs) vernetzt werden, der als Bindemittel z.B. für Sand, Erde, Kies, Splitt oder Gummiabfälle zur Herstellung von belastbaren Oberflächen, wie Bodenbelägen, verwendet werden kann. Das Bindemittel hat eine ausgezeichnete Stabilität gegen Hydrolyse.

#### B e i s p i e l 2

##### Umsetzung gemäß Reaktionsgleichung III

Durch Vermischen von 66,1 Teilen Toluylendiisocyanat mit 17,7 Teilen Polyoxypropylenglykol vom Molekulargewicht 2000 und 16,2 Teilen Polyoxypropylentriol vom Molekulargewicht 1500 wird ein Prepolymer mit endständigen Isocyanatgruppen hergestellt.

Ein Reaktionsgefäß wird mit 455 g Zinn(II)-octoat, 910 g 2-Äthylhexansäure und 181 kg eines Polyolgemisches aus 29,9 Teilen Polyoxypropylenglykol vom Molekulargewicht 2000, 24,3 Teilen Polyoxypropylentriol vom Molekulargewicht 1500, 45,4 Teilen weißem Ton, 0,03 Teilen eines blauen Farbstoffs und 0,10 Teilen 4-Methylen-bis-(2,6-diäthylanilin) als grenzflächenaktiver Verbindung beschickt. Das Gemisch aus Polyol und Katalysator wird 1 Stunde gerührt. Danach wird das Prepolymer mit dem Gemisch aus Polyol und Katalysator vermischt. Innerhalb 9 bis 12 Minuten erfolgt Gelierung. Schließlich erhält man ein nicht-zelliges, hydrolysestabiles Polyurethan mit einer Shore A-Härte von oberhalb 4. Dieses Produkt eignet sich zur Herstellung von Form-

körpern, z.B. schockaufnehmenden Belägen und Schwingungsdämpfern.

### B e i s p i e l 3

#### Umsetzung gemäß Reaktionsgleichung IV

Durch Vermischen von 6,3 Teilen eines Polyoxypropylentriols vom Molekulargewicht 440 mit 31,4 Teilen eines Polyoxypropylen-diols vom Molekulargewicht 400 und 62,3 Teilen Toluylendiisocyanat wird ein Prepolymer mit endständigen Isocyanatgruppen hergestellt. Das erhaltene Prepolymer hat ein Isocyanatäquivalentgewicht von 190 bis 195 und eine Viskosität von 1500 bis 2500 Centipoise.

Ein zweites Gemisch wird aus 97,4 Teilen Castoröl, 1,0 Teilen Zinn(II)-2-äthylhexanoat und 1,6 Teilen 2-Äthylhexansäure hergestellt.

Zur Herstellung eines Polyurethans werden 5 Teile des Prepolymers mit 8 Teilen <sup>dieses</sup> Katalysatorgemisches vermischt. Die Viskosität des erhaltenen Gemisches bleibt während 25 bis 40 Minuten unter 10 000 Centipoise. Die Gelierung erfolgt innerhalb etwa 4 Stunden. Nach 16stündigem Stehen bei Raumtemperatur erhält man ein nicht-zelliges, klebfreies Polyurethan mit einer Shore A-Härte von 30 bis 40. Nach 3 Tagen beträgt die Shore A Härte 54. Wegen der längeren Gelierzeit dieses Reaktionsgemisches kann es mit Vorteil zur Herstellung von Formkörpern, wie Dichtungsringen und Dichtungsmanschetten, verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in den folgenden Beispielen weiter erläutert. Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

#### B e i s p i e l 4

Es werden zwei Polyurethanansätze A und B hergestellt. Der Ansatz A besteht aus 50 g eines Polyoxypropylentriols vom Molekulargewicht 1500, 13,3 g Polyphenylenpolymethylenpolyisocyanat mit einem Isocyanatäquivalentgewicht von 133 (Mondur MRS) und 0,4 g Zinn(II)-2-äthylhexanoat (1 Gew.-%).

Der Ansatz B hat die gleiche Zusammensetzung wie der Ansatz A, jedoch werden noch 0,8 g 2-Äthylhexansäure zugesetzt.

Proben der beiden Ansätze werden unmittelbar nach dem Vermischen in Gardner Dubble Viskometer-Röhren eingefüllt, und die Viskosität wird in verschiedenen Zeitabständen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I

<u>Zeit, Min.</u>	<u>Viskosität, Stokes</u>	
	<u>Ansatz A</u>	<u>Ansatz B</u>
1	25	25
2	100	--
5	600	100
8	1000	150
10	nicht mehr meßbar	200
15	--	800
20	--	nicht mehr meßbar

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Induktionszeit für den Ansatz B, der ein erfindungsgemäß verwendetes Katalysatorsystem enthält, wesentlich länger ist, als die Induktionszeit für den Ansatz A, der lediglich eine Metallverbindung enthält. Dies bedeutet, daß die Gelzeit oder die Standzeit (Topfzeit) ausreichend lang ist, so daß der Ansatz B leichter verarbeitet, z.B. extrudiert oder verformt werden kann, und mehr Zeit für den Ansatz zur Verfügung steht, eine gewünschte Form anzunehmen. Wegen der kurzen Gelierzeit des Ansatzes A ist eine Verlängerung der Gelzeit oder der Standzeit sehr vorteilhaft.

Aus der Tabelle ist ferner ersichtlich, daß mit Einsetzen der Reaktion, die zu einer erhöhten Viskosität des Ansatzes führt, die Aushärtungsgeschwindigkeit ebenso rasch oder rascher ist, als bei dem Ansatz A.

#### B e i s p i e l 5

Es werden mehrere Versuche mit einem Polyurethanansatz aus 50,0 g eines Polyoxypropylentriols mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 1500 und einem Hydroxyläquivalentgewicht von 500, 13,3 g eines Polyphenylenmethylenisocyanats mit einem Isocyanatäquivalentgewicht von 133 durchgeführt. Dem Ansatz werden unterschiedliche Mengen Zinn(II)-octoat ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ) und 2-Äthylhexansäure (EHA) einverleibt, und die Gemische werden 12 Minuten bei verschiedenen Temperaturen ausgehärtet. Danach wird die Shore A-2 Härte bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Tab lle II

<u>Aushärtungs- temperatur, °C</u>	<u>Gew.-% Sn/Oct/2</u>	<u>G w.-% EHA</u>	<u>Shor A-2 Härt</u>
80	1,0	0,0	45
		0,5	63
		1,0	63
		2,0	64
		3,0	62
93	0,8	0,0	48
		0,4	61
		0,8	68
		1,6	68
		2,4	66
107	0,6	0,0	37
		0,3	56
		0,6	60
		1,2	70
		1,8	66
121	0,4	0,0	48
		0,2	61
		0,4	64
		0,8	71
		1,2	68

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß durch Kombination der Säure mit der weich-sauren Metallverbindung als Katalysator ein Polyurethanelastomer mit höherer Shore A-2 Härte erhalten wird, unabhängig von der Aushärtungstemperatur, als bei Produkten, die lediglich mit der Metallverbindung allein ausgehärtet wurden.

## B e i s p i e l 6

Mit dem in Beispiel 5 verwendeten Ansatz werden mehrere Versuche durchgeführt. Jedem Ansatz werden jedoch 0,25 g Zinn(II)-octoat einverleibt. Ferner werden jedem Ansatz verschiedene schwache Carbonsäuren in den in Tabelle III angegebenen Mengen einverleibt. Es wird die Gelierungszeit und <sup>die</sup> Shore A-2 Härte

409817/1028

nach 48 Stunden bei Raumtemperatur (etwa 25°C) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengefaßt.

Tabelle III

<u>Carbonsäure</u>	<u>Mol</u>	<u>Gelierz- zeit, Min.</u>	<u>Shore A-2 Härte</u>
keine	0	10	50
2-Äthylhexansäure	0,0052	20	56
Eisessig	0,0008	13	56
Eisessig	0,0017	16	54
Caprylsäure	0,0007	13	56
Caprylsäure	0,0014	16	57
Cyclohexanessigsäure	0,0007	13	57
Cyclohexanessigsäure	0,0014	17	55
Isodecansäure *)	0,0003	12	51
Isodecansäure *)	0,006	14	55
Tetrachlorphthalsäure- mono-n-hexylcarbitolester	0,0002	14	52
cis-Cyclohexandicarbonsäure- mono-n-hexylcarbitolester	0,0002	12	52
cis-Cyclohexandicarbonsäure- mono-n-hexylcarbitolester	0,0003	14	50

\*)  $C_{10}H_{20}O_2$ ; ein Gemisch aus verzweigten Carbonsäuren, hauptsächlich Trimethylheptancarbonsäure und Dimethyloctancarbonsäure.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß durch Zusatz einer Carbonsäure zum Ansatz die Gelierzzeit erhöht und ein Produkt mit höherer Shore A-2 Härte erhalten wird, als bei dem Ansatz, der lediglich den Metallkatalysator, jedoch keine Carbonsäure enthält.

#### B e i s p i e l 7

Mit dem in Beispiel 6 verwendeten Ansatz werden mehrere Versuche durchgeführt. Es werden verschiedene carbonsaure Salze

409817/1028

verwendet, und die Gelierzeit und die Shore A-2 Härte wird nach 48 Stunden Aushärtung bei Raumtemperatur bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengefaßt.

Tabelle IV

<u>Salz der Carbonsäure</u>	<u>Mol</u>	<u>Gelierzeit, Min.</u>	<u>Shore A-2 Härte</u>
	keine	10	50
Isopropanolammonium-2-äthylhexanoat	0,0004	14	53
N-Methyl-äthanolammonium-2-äthylhexanoat	0,0009	19	55
N-Methylmorpholinium-2-äthylhexanoat	0,0008	17	55
N-Methylmorpholinium-2-äthylhexanoat	0,0016	20	53

Aus Tabelle IV ist ersichtlich, daß durch Zusatz des carbon-sauren Salzes die gleiche Wirkung erzielt<sup>wird</sup> wie durch Zusatz einer Carbonsäure, nämlich eine erhöhte Gelierzeit und Härte.

#### B e i s p i e l 8

Zur Erläuterung der Wirkung des erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorsystems zur Verhinderung oder Unterdrückung der weichmachenden Wirkung von Wasser gegenüber Polyurethanen werden Gemische aus 50 g eines Polyoxypropylentriols mit einem Molekulargewicht von 1500, 13,3 g eines Polyphenylenpolymethylenpolyisocyanats (Mondur MRS), 0,6 g Zinn(II)-2-äthylhexanoat sowie den in Tabelle V angegebenen Mengen an Wasser und 2-Äthylhexansäure hergestellt. Die Gemische werden 18 Stunden bei etwa 25°C ausgehärtet. Danach wird die Shore A-2 Härte jedes Ansatzes bestimmt. Die Wirksamkeit der 2-Äthylhexansäure

409817/1028



bei d r Unterdrückung der Verschäumung bei der durch Zinn(II)-2-Äthylhexansäure katalysierten Polyaddition unter Bildung von Polyurethanen in Gegenwart von Wasser geht aus Tabelle V aus den verhältnismäßig höheren Shore A-2 Werten gegenüber den Werten bei den Produkten hervor, die keine Säure enthalten. Diese Werte zeigen, daß das erfindungsgemäß verwendete Zweikomponenten-Katalysatorsystem verhältnismäßig unempfindlich gegenüber Wasser ist.

Tabelle V

Wassermenge, g (%)	Shore A-2 Härte Nenge an 2-Äthylhexansäure				
	keine	0,3 g (0,5%)	0,6 g (1%)	1,2 g (2%)	3,0 g (5%)
0 (0%)	60	--	60	--	60
0,06 (0,1%)	46	58	60	60	--
0,12 (0,2%)	48	--	--	58	59
0,18 (0,3%)	25	38	52	56	--
0,31 (0,5%)	15	20	--	45	46